

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2003-029404**(43)Date of publication of application : **29.01.2003**

(51)Int.Cl.

**G03F 7/029****C08F 2/50****G03F 7/20**(21)Application number : **2001-212131**(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**(22)Date of filing : **12.07.2001**(72)Inventor : **ARAMAKI SHINJI**  
**URANO TOSHIYOSHI****(54) MULTIPLE PHOTON EXCITED PHOTOSENSITIVE PHOTOPOLYMER COMPOSITION AND METHOD FOR EXPOSING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive photopolymer composition capable of a photoreaction by multiple photon excitation in a transparent region.

SOLUTION: The photosensitive photopolymer composition has a composition containing at least a titanocene compound sensitized by multiple photon excitation.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-29404

(P2003-29404A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/029		G 0 3 F 7/029	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 9 7
G 0 3 F 7/20	5 0 5	G 0 3 F 7/20	5 0 5 4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-212131 (P2001-212131)

(22) 出願日 平成13年7月12日 (2001.7.12)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 荒牧 晋司

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 浦野 年由

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100092978

弁理士 真田 有

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多光子励起感光性フォトリソマニ組成物およびその露光方法

(57) 【要約】

【課題】 透明領域での多光子励起による光反応が可能な感光性フォトリソマニ組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも、チタノセン系化合物を含有し多光子励起により感光される組成を有するように構成する。

# 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタノセン系化合物を含有し多光子励起により感光されることを特徴とする、フォトポリマー組成物。

【請求項 2】 該フォトポリマー組成物が、 $\pi$ 電子共役系に共役したケトンとメチレン基の結合したアミノ基とを有する化合物をさらに含有していることを特徴とする、請求項 1 記載のフォトポリマー組成物。

【請求項 3】 該フォトポリマー組成物が、アミノ安息香酸エステル化合物をさらに含有していることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載のフォトポリマー組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフォトポリマー組成物の紫外および可視光領域における最長吸収波長よりも長波長側の波長を有するパルスレーザー光を、該フォトポリマー組成物に照射して露光することを特徴とする、多光子励起感光性フォトポリマー組成物の露光方法。

【請求項 5】 該最長吸収波長よりも 100 nm (ナノメートル) 以上長波長側の波長を有するパルスレーザー光を該フォトポリマー組成物に照射することを特徴とする、請求項 4 記載の多光子励起感光性フォトポリマー組成物の露光方法。

【請求項 6】 該フォトポリマー組成物に対する照射位置で蛍光の観測される条件で該パルスレーザー光を該フォトポリマー組成物に照射することを特徴とする、請求項 5 記載の多光子励起感光性フォトポリマー組成物の露光方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光照射での光硬化に用いることができる感光性フォトポリマー組成物およびその露光方法に関し、具体的には、透明領域での多光子励起を利用して光記録、光造形、光成形等を実現できる感光性フォトポリマー組成物およびその露光方法に関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】(1) 多光子吸収

通常、光反応は基本的には照射光エネルギー(光強度)に線形の現象で、照射光エネルギーが一定であれば変化する量も一定であり、いわゆる相反則が成立する。ところが、光強度が強くなると、この相反則からのずれが起こるようになる。中でも一般的なものは、強い露光で変化量が飽和する傾向が見られるものであり、これは光励起状態間の相互作用により失活が起こるために生じるものである。

【0003】これに対して、光強度が強くなると変化が大きくなる現象も存在する。その代表的なものは、多光子吸収による励起に基づくものである。これには、中間状態に電子状態が存在する段階的な励起によるものと、

中間状態に電子状態が存在せず、直接的に多光子過程での励起によるものとの 2 種類の過程に分類できる。前者は被照射物質の光吸収波長帯に含まれる波長の光で励起が起こる現象であり、後者は前記光吸収帯から外れた波長帯(これを透明領域という)の光で励起が起こる現象である。

【0004】透明領域での多光子励起によりフォトポリマーの重合や架橋反応を誘起することができれば、多くの有用な応用が考えられる。

【0005】第一に、透明領域での多光子励起を光造形や光加工に利用すれば、従来と異なる光造形や光加工が可能になる。これは、レーザー光を強く絞って照射すると、焦点付近の光強度の強い部分のみに光反応が誘起され、それ以外の光は当たっているが強度の弱い部分では光反応は起こらないという性質を利用するものである。通常のフォトポリマーとレーザーとを組み合わせた光造形や光加工では、まず 2 次元状にパターンニングし、それを重ねて 3 次元物体を造形する必要があるのに対し、多光子過程での励起を利用すれば、モノマー中にレーザーの焦点を当てて画像を直接 3 次元で描画することができ、2 次元状のパターンニングを介さない 3 次元物体の直接造形が可能となる。

【0006】第二に、透明領域での多光子励起を光記録／記憶に利用すると、安定性に優れたフォトンモードの記録やそれを利用した記憶媒体が得られる。光化学反応を用いたいわゆるフォトンモードの光記録／記憶では、弱い光の照射でも光化学反応が起こってしまうため、記録前の媒体を光に曝したり、あるいは記録後に記録情報を読み出す際の光を当てたりすると、媒体が変化してしまうという難点がある。これに対し、透明領域での多光子励起においては、光強度依存性が大きいので、弱い光の照射では実質的な変化は全く起こらないので、上記の難点を改良することができる。

【0007】第三に、透明領域での多光子励起を光記録／記憶に利用した場合には、解像度が向上することも期待される。これは、感度の光強度依存性が大きいので、光分布よりも、より急激に変化が起こるためである。例えば、光強度がガウシアン分布であった場合、その空間的な広がりは、

【式 1】

$$I_p \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right)$$

と表せる。ここで、 $I_p$  はピーク強度、 $x$  は距離であり、 $\sigma$  は分布の広がり程度を表し、 $x(1/e) = \sigma$  は光強度が  $1/e$  となる中心からの距離である。 $n$  光子過程( $n$  は 2 以上の整数)は光強度の  $n$  乗の依存性があるため、その空間的分布は

【式 2】

$$I p \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2} n\right)$$

となり、その幅は1光子過程と比較して $1/n \sim 1/2$ と小さくなる。すなわち、多光子過程での励起を利用すれば、1光子過程と比較して、高解像度での記録が可能となる。

【0008】このように、多光子過程での光化学反応が制御できれば、色々なメリットが考えられるが、実際に確認されているフォトリマーの系は、Nature 398巻、51頁(1999)、J. Micromechanical Systems 7巻、411頁(1998)、Optics Letters 23巻、1745頁(1998)等に記載されたもの等、まだわずかな種類のものしか知られていない。

【0009】(2) フォトリマーの技術フォトリマーは古くから、塗料、接着剤、印刷版等に広く用いられている材料で、光照射により重合反応や架橋反応が進行する性質を持つ。通常のフォトリマーの露光は、励起状態への1光子遷移に対応する吸収帯に存在する波長の光を用いるもので、先に述べたように1光子過程である。

【0010】フォトリマー中には、基本的に、重合反応を担うモノマー分子、光でラジカル等の活性種を発生し重合を開始する重合開始剤等が含まれるが、必要に応じて、膜形成のためのバインダー、光を吸収して重合開始剤を活性化する増感剤等も含まれ、さらには、光重合開始能力の向上を目的として水素供与性化合物成分が含まれる場合もある。

【0011】なお、通常の1光子過程での光重合開始剤としては、チタノセン系化合物が有効であることが、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、および特開平3-12403号各公報に記載されている。また、チタノセン系化合物の併用系としての使用例としては、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号公報)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号および特開平4-219756号各公報)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号公報)等を挙げることができる。

【0012】しかしながら、チタノセン系化合物が多光子過程での光重合開始剤として有効に機能し、光反応を起こすことが可能か否かについては、未だ確認されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑み創案されたものである。すなわち、本発明は、透明領域での多光子励起による光反応(光重合等)が可能な感光性フォトリマー組成物を提供するとともに

に、前記組成物の露光方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、光重合開始剤としてチタノセン系化合物を含有させた感光性フォトリマー組成物が前記目的を効果的に達成できることを見出し、本発明に至った。

【0015】即ち、本発明の要旨は、チタノセン系化合物を含有し多光子励起により感光されることを特徴とする、フォトリマー組成物に存する。また、本発明の別の要旨は、該フォトリマー組成物の紫外および可視光領域における最長吸収波長帯よりも長波長側(透明領域)の波長を有するパルスレーザー光を、該フォトリマー組成物に照射して露光することを特徴とする、多光子励起感光性フォトリマー組成物の露光方法に存する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の一実施形態としてのフォトリマー組成物は、多光子励起により感光されるもので、

(A) 光重合開始剤としてチタノセン系化合物を含有し、さらに(B)モノマー、(C)バインダー、(D)増感剤、(E)水素供与性化合物、およびその他の添加物を含有する。本実施形態のフォトリマー組成物が含有するこれらの各成分について、以下に詳述する。

【0017】(1) (A) 光重合開始剤(チタノセン系化合物)

本実施形態のフォトリマー組成物は、活性光線の照射を受けた時にラジカル種を発生して後述する(B)成分のモノマーの光反応(主に重合反応)を開始させる光重合開始剤として、チタノセン系化合物を含有することを特徴としている。

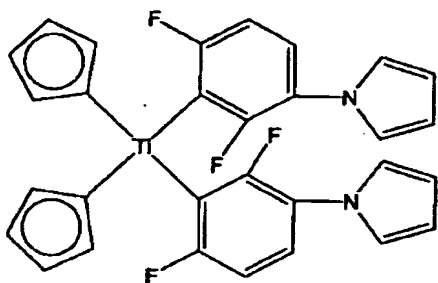
【0018】ここで、チタノセン系化合物とは、チタンに2つのベンタジエン環と2つのベンタジエン環以外の芳香環(特にベンゼン環またはナフタレン環)が結合した化合物であり、本実施形態では、上記芳香環の4位のオルト位にフッ素原子が結合したものが望ましい。

【0019】本実施形態におけるチタノセン系化合物は、例えば、特開昭59-152396号および特開昭61-151197号各公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることが可能である。具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-シクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-

2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等を挙げることができる。特に、以下に示す化合物が好ましい。なお、これらの例示化合物に代表されるチタノセン系化合物は、いずれか一種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

【化1】



【0021】本実施形態におけるチタノセン系化合物の使用量は、後述する(B)成分のモノマー(エチレン性不飽和化合物)100重量部に対し、通常は0.5~100重量部、好ましくは1~80重量部、更に好ましくは2~50重量部の範囲が適当である。

【0022】(2) (B)モノマー

本実施形態のフォトリソレジスト組成物は、活性光線の照射を受けた時に重合するモノマーとして、エチレン性不飽和化合物を含有する。このエチレン性不飽和化合物は、前記光重合開始剤を含む光重合開始系の作用により付加重合し、場合によって架橋、硬化するような、ラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

【0023】本実施形態におけるエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に1個だけ有する化合物、具体的には、例えば(メタ)アクリル酸〔なお、ここで、「(メタ)アクリル」とは、アクリルまたはメタクリルを意味するものとし、以降も同様とする。〕、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、およびそのアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、

(メタ)アクリルアミド、スチレン等であってもよいが、重合性や架橋性およびそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物が好ま

しく、また、その不飽和結合が(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が特に好ましい。

【0024】エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物としては、代表的なものとして、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル酸またはヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート類、および(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類等が挙げられる。

【0025】そのエステル類としては、具体的には、例えば、前記の如き不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ノナメチレングリコール、トリメチロールエタン、テトラメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、およびそれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビ

・ トールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールベンタ (メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ (メタ) アクリレート等、および同様のクロトネート、インクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられる。

【0026】更に、そのエステル類として、前記の如き不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールF、ビスフェノールA等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、ヒドロキノンジ (メタ) アクリレート、レゾルシンジ (メタ) アクリレート、ピロガロールトリ (メタ) アクリレート等、また、前記の如き不飽和カルボン酸と、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートのジ (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリレート等、また、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸とポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸とフタル酸とエチレングリコールとの縮合物、(メタ) アクリル酸とマレイン酸とジエチレングリコールとの縮合物、(メタ) アクリル酸とテレフタル酸とペンタエリスリトールとの縮合物、(メタ) アクリル酸とアジピン酸とブタンジオールとグリセリンとの縮合物等が挙げられる。

【0027】また、そのウレタン (メタ) アクリレート類としては、具体的には、例えば、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールエタントリ (メタ) アクリレート等のヒドロキシ (メタ) アクリレート化合物と、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンメチルエステルトリイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリス (イソシアネートフェニルメタン)、トリス (イソシアネートフェニル) チオホスフェート等の芳香族ポリイ

ソシアネート、イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート、等のポリイソシアネート化合物との反応物等が挙げられる。

【0028】また、そのエポキシ (メタ) アクリレート類としては、具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸、または前記の如きヒドロキシ (メタ) アクリレート化合物と、(ポリ) エチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ) トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ) グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ) ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物、フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、(o-, m-, p-) クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノールAポリエポキシ化合物、ビスフェノールFポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレート、トリグリシジルトリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物、等のポリエポキシ化合物との反応物等が挙げられる。

【0029】また、その (メタ) アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、具体的には、例えば、(メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス [(メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられる。

【0030】また、その他のエチレン性不飽和化合物として、前記以外に、例えば、エチレンビス (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類等が挙げられる。以上の例示化合物に代表されるエチレン性不飽和化合物は、それぞれを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】以上のエチレン性不飽和化合物のうち、本実施形態においては、(メタ) アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、ウレタン (メタ) アクリレート類、または、エステル (メタ) アクリレート類を用いることが好ましい。これらの化合物がエチレン性不飽和化合物全体に対して占める割合は、(メタ) アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類の場合、1~60重量%が好ましく、ウレタン (メタ) アクリレート類の場合、10~60重量%が好ましく、また、エステル (メタ) アクリレート類の場合、10~60重量%が好ましい。

【0032】(3) (C) バインダー

本実施形態のフォトポリマー組成物は、前述した核構成成分（光重合開始剤およびモノマー）に加えて、本組成物の改質や光硬化後の物性改善のために、バインダー（結合剤）として有機高分子物質をさらに含有することが好ましい。

【0033】本実施形態におけるバインダーは、相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性等、改善目的に応じて適宜選択すればよい。例えば、アルカリ水溶液で現像を行なう場合、側鎖にカルボキシル基を含むバインダーが用いられる。

【0034】具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類等のカルボキシル基含有単量体の単独重合体、および、これらのカルボキシル基含有単量体と、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、メトキシフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸誘導体類、N-ビニルピロリドン等のビニル複素環式化合物類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物類、酢酸ビニル、塩化ビニル等のその他のビニル化合物類、等の共単量体との共重合体が挙げられる。これらのカルボキシル基含有単量体、および共重合体における共単量体は、2種以上が併用されていてもよい。

【0035】これらの中でも、カルボキシル基含有単量体としては（メタ）アクリル酸が好ましい。また、共重合体としては、（メタ）アクリル酸を含む共重合体が好ましく、その共重合体における共単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート\*

\*等の（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

【0036】また、本実施形態におけるバインダーは、（メタ）アクリル酸基、ビニル基、アリル基の様な前記モノマーと反応する基を、側鎖として有していても好ましい。

【0037】即ち、本実施形態におけるバインダーの具体例としては、皮膜強度、接着性の改善の観点から、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル；可溶性ナイロン；ポリメチルメタクリレート等のポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル；メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン等との共重合体；アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体；塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体；ポリ酢酸ビニル；アクリロニトリルとスチレンとの共重合体；アクリロニトリルとブタジエン、スチレンとの共重合体；ポリビニルアルキルエーテル；ポリビニルアルキルケトン；ポリスチレン；ポリアミド；ポリウレタン；ポリエチレンテレフタレートイソフタレート；アセチルセルロースおよびポリビニルブチラール等を挙げることができる。

【0038】本実施形態におけるバインダーは、前記（A）成分のエチレン性化合物に対する重量比率として、好ましくは500%以下、より好ましくは200%以下の範囲で添加、混合することができる。また、前記（B）成分のモノマー100重量部に対して、10~400重量部であるのが好ましく、20~200重量部であるのが特に好ましい。

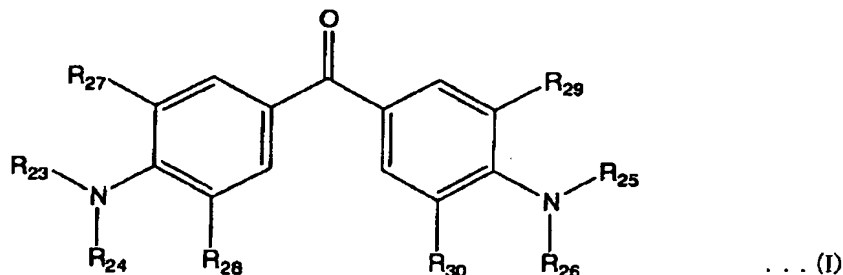
【0039】（4）（D）増感剤

本実施形態のフォトポリマー組成物は、増感剤として有機色素をさらに含有することが好ましい。

【0040】本実施形態における増感剤としては、シアルキルアミノベンゼン系色素が挙げられるが、中でも、下記一般式（I）で表されるシアルキルアミノベンゾフェノン系色素が好ましい。

【0041】

〔化2〕



【0042】〔上記一般式（I）中、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、および $R_{26}$ は各々独立して、アルキル基を示し、

$R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、および $R_{30}$ は各々独立して、アルキル基、または水素原子を示す。 $R_{23}$ と $R_{24}$ 、 $R_{25}$ と

・  $R_{2,6}$ 、または、 $R_{2,3}$ と $R_{2,7}$ 、 $R_{2,4}$ と $R_{2,8}$ 、 $R_{2,5}$ と $R_{2,9}$ 、  
或いは $R_{2,6}$ と $R_{3,0}$ は各々独立して、互いに連結して縮合  
環を形成していてもよい。]

【0043】ここで、上記一般式(Ⅰ)中の $R_{2,3}$ 、

$R_{2,4}$ 、 $R_{2,5}$ 、 $R_{2,6}$ 、 $R_{2,7}$ 、 $R_{2,8}$ 、 $R_{2,9}$ 、および $R_{3,0}$ のアル  
キル基の炭素数は、1~6であることが好ましい。上  
記一般式(Ⅰ)で表される好適なシアルキルアミノベン  
ゾフェノン系色素としては、例えば、4, 4'-ビス  
(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス  
(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

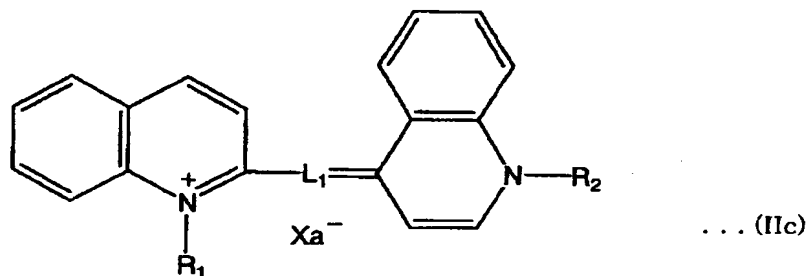
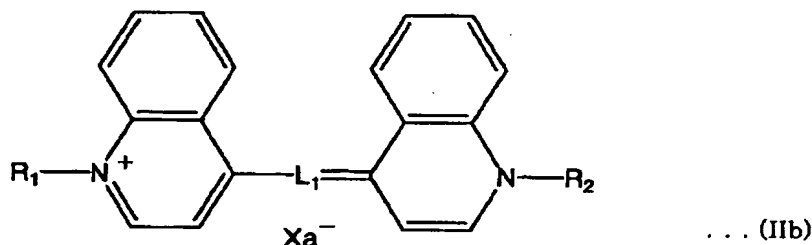
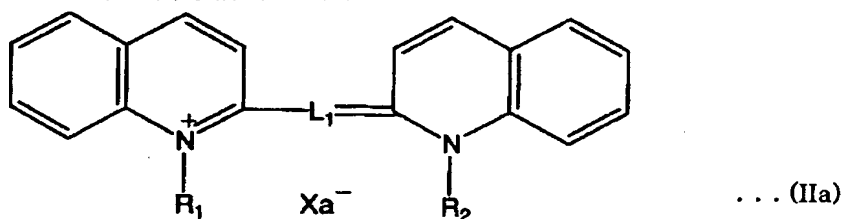
【0044】また、本実施形態における増感剤(有機色  
素)としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の複素  
原子がポリメチン(—CH=)鎖で結合された構造で  
あって、代表的には、その複素原子が複素環を形成し、  
ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造を基本構  
造とする広義の所謂シアニン系色素、具体的には、例え\*

\*ば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系  
(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所  
謂、チオシアニン系)、ビリリウム系、チオビリリウム  
系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム  
系等、および、ポリメチン鎖を介して非環式複素原子が  
結合された構造を基本構造とする所謂ポリメチン系色素  
等が挙げられ、中でもキノリン系、インドール系、ベン  
ゾチアゾール系、ビリリウム系、チオビリリウム系等の  
シアニン系色素およびポリメチン系色素も好ましい。

10 【0045】本実施形態において、前記シアニン系色素  
の中で、キノリン系色素としては、特に、下記の一般式  
(IIa)、(IIb)、または(IIc)で表されるものが  
好ましい。

【0046】

【化3】



【0047】[上記の一般式(IIa)、(IIb)、およ  
び(IIc)中、 $R_1$ および $R_2$ は各々独立して、置換基を  
有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよ  
いアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル  
基、または置換基を有していてもよいフェニル基を示  
す。 $L_1$ は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘ  
プタ、ノナ、またはウンデカメチン基を示す。前記ペン  
タ、ヘプタ、ノナ、またはウンデカメチン基上の2つの

置換基が互いに連結して、炭素数5~7のシクロアルケ  
ン環を形成していてもよい。縮合ベンゼン環は置換基を  
有していてもよく、この場合、隣接する2つの置換基が  
互いに連結してさらに縮合ベンゼン環を形成していても  
よい。 $Xa^-$ は対アニオンを示す。]

【0048】ここで、上記の一般式(IIa)、(II  
b)、および(IIc)中の $R_1$ および $R_2$ がアルキル基で  
ある場合、その炭素数は通常は1~15、好ましくは1

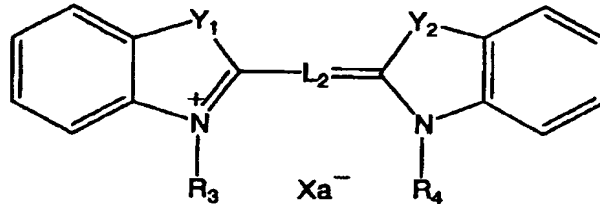


13

・～10、アルケニル基、アルキニル基である場合、その炭素数は通常は2～15、好ましくは2～10である。また、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常は1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、またはフェニル基等が挙げられ、 $L_1$ および縮合ベンゼン環における置換 \*

14

\*基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。【0049】また、インドール系およびベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(III)で表されるものが好ましい。【0050】【化4】



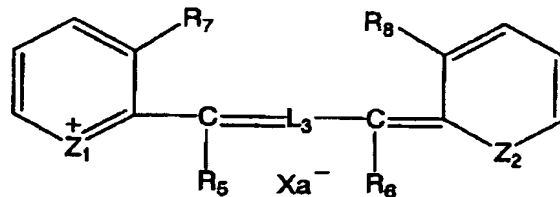
... (III)

【0051】【上記一般式(III)中、 $Y_1$ および $Y_2$ は各々独立して、シアルキルメチレン基または硫黄原子を示す。 $R_3$ および $R_4$ は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、または置換基を有していてもよいフェニル基を示す。 $L_2$ は、置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、またはウンデカメチン基を示す。前記ペンタ、ヘプタ、ノナ、またはウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して、炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよい。縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、この場合、隣接する2つの置換基が互いに連結してさらに縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 $Xa^-$ は対アニオンを示す。】

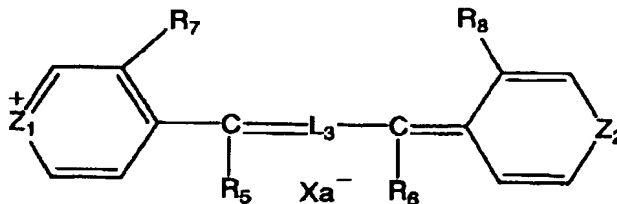
※ $R_4$ がアルキル基である場合、その炭素数は通常は1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2～15、好ましくは2～10である。フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常は1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、またはフェニル基等が挙げられ、 $L_2$ および縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。

【0053】また、ビリリウム系およびチオビリリウム系色素としては、特に、下記の一般式(IVa)、(IVb)、または(IVc)で表されるものが好ましい。【0054】【化5】

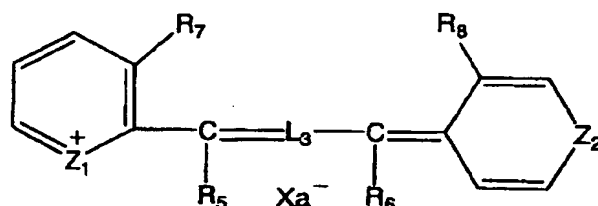
【0052】ここで、上記一般式(III)中の $R_3$ および※



... (IVa)



... (IVb)

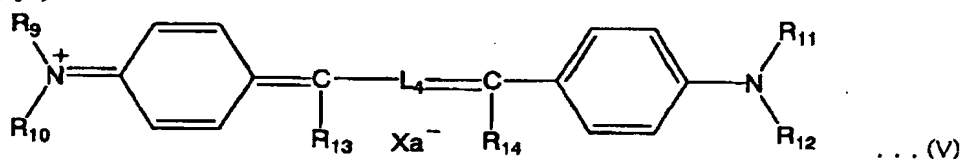


... (IVc)

【0055】【上記の一般式(IVa)、(IVb)、および(IVc)中、 $Z_1$ および $Z_2$ は各々独立して、酸素原子

15

または硫黄原子を示す。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、およびR<sub>8</sub>は各々独立して、水素原子またはアルキル基を示す。R<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>、およびR<sub>6</sub>とR<sub>8</sub>が互いに連結して、炭素数5または6のシクロアルケン環を形成していてもよい。L<sub>3</sub>は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、またはヘプタメチン基を示す。前記トリ、ペンタ、またはヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して、炭素数5~7のシクロアルケン環を形成していてもよい。ビリリウム環およびチオビリリウム環は置換基を有していてもよく、この場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。Xa<sup>-</sup>は対アニオンを示す。]



【0059】【上記一般式(V)中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、およびR<sub>12</sub>は各々独立して、アルキル基を示す。R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、またはチエニル基を示す。L<sub>4</sub>は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、またはヘプタメチン基を示す。前記トリ、ペンタ、またはヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環を形成していてもよい。キノン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。Xa<sup>-</sup>は対アニオンを示す。]

【0060】ここで、式(V)中のR<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、およびR<sub>12</sub>のアルキル基の炭素数は、通常は1~15、好ましくは1~10、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>がアリール基であるときの炭素数は、通常は6~20、好ましくは6~15である。R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>として、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子等が挙げられる。また、L<sub>4</sub>、キノン環、およびベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられる。

【0061】なお、前記の一般式(IIa~c)、(IIi)、(IVa~c)、および(V)における対アニオンXa<sup>-</sup>としては、具体的には、例えばCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、および

16

\*【0056】ここで、上記の一般式(IVa)、(IVb)、および(IVc)中のR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、およびR<sub>8</sub>がアルキル基である場合、その炭素数は通常は1~15、好ましくは1~10である。また、L<sub>3</sub>における置換基としては、同上炭素数のアルキル基等が挙げられ、ビリリウム環およびチオビリリウム環における置換基としては、フェニル基等のアリール基等が挙げられる。

【0057】また、ポリメチン系色素としては、特に、下記一般式(V)で表されるものが好ましい。

【0058】

【化6】

BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、BCl<sub>4</sub><sup>-</sup>等の無機硼素酸等の無機酸アニオン、ならびに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、およびメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼素酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0062】なお、本実施形態における増感剤としては、π電子共役系に共役したケトンとメチレン基の結合したアミノ基とを有する化合物であることが好ましい。本実施形態のフォトポリマー組成物は、光重合開始剤として前述したチタノセン系化合物に加えて、こうした化合物を増感剤として併有することにより、より効率的に多光子励起による光反応を生じることが出来る。従って、上述した前記一般式(IIa~c)で表されるキノリン系、前記一般式(III)で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系、前記一般式(IVa~c)で表されるビリリウム系またはチオビリリウム系等のシアニン系色素、および前記一般式(V)で表されるポリメチン系色素の中でも、本実施形態においては、前記一般式(V)で表されるポリメチン系色素が特に好ましい。

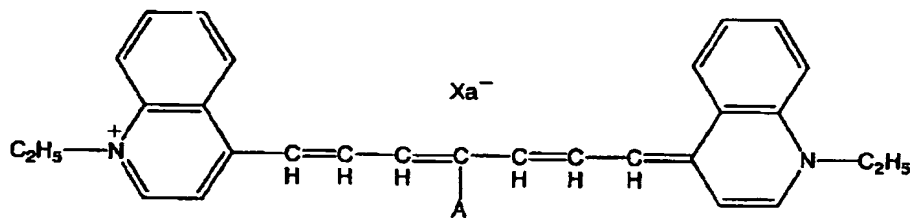
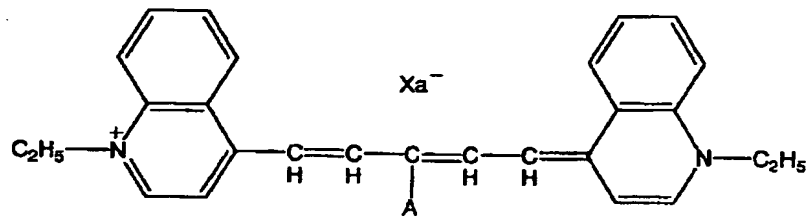
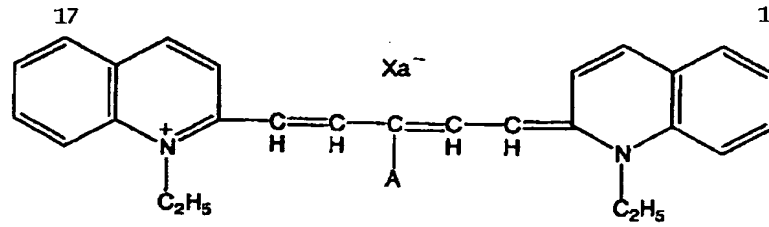
【0063】本実施形態における増感剤として特に好ましいとする前記シアニン系色素または前記ポリメチン系色素の具体例を以下に示す。

【0064】

【化7】

(10)

特開2003-29404



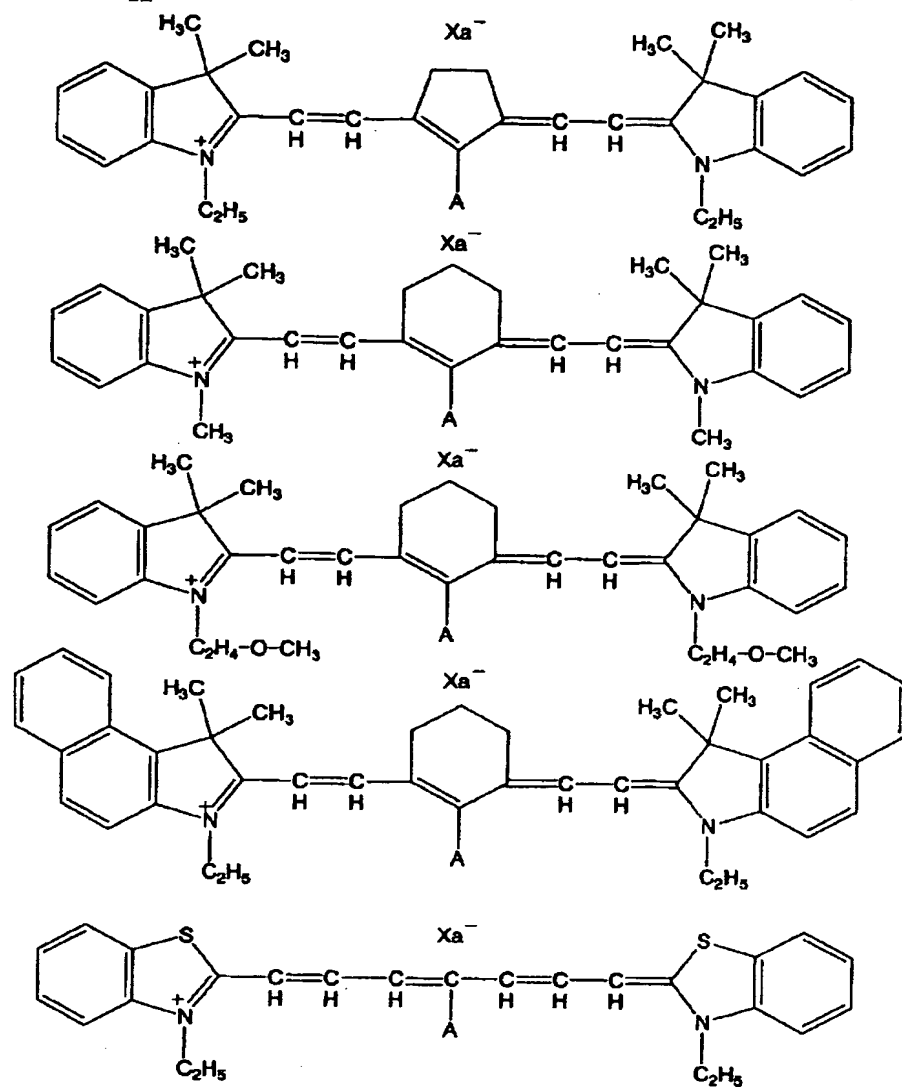
【0065】

【化8】



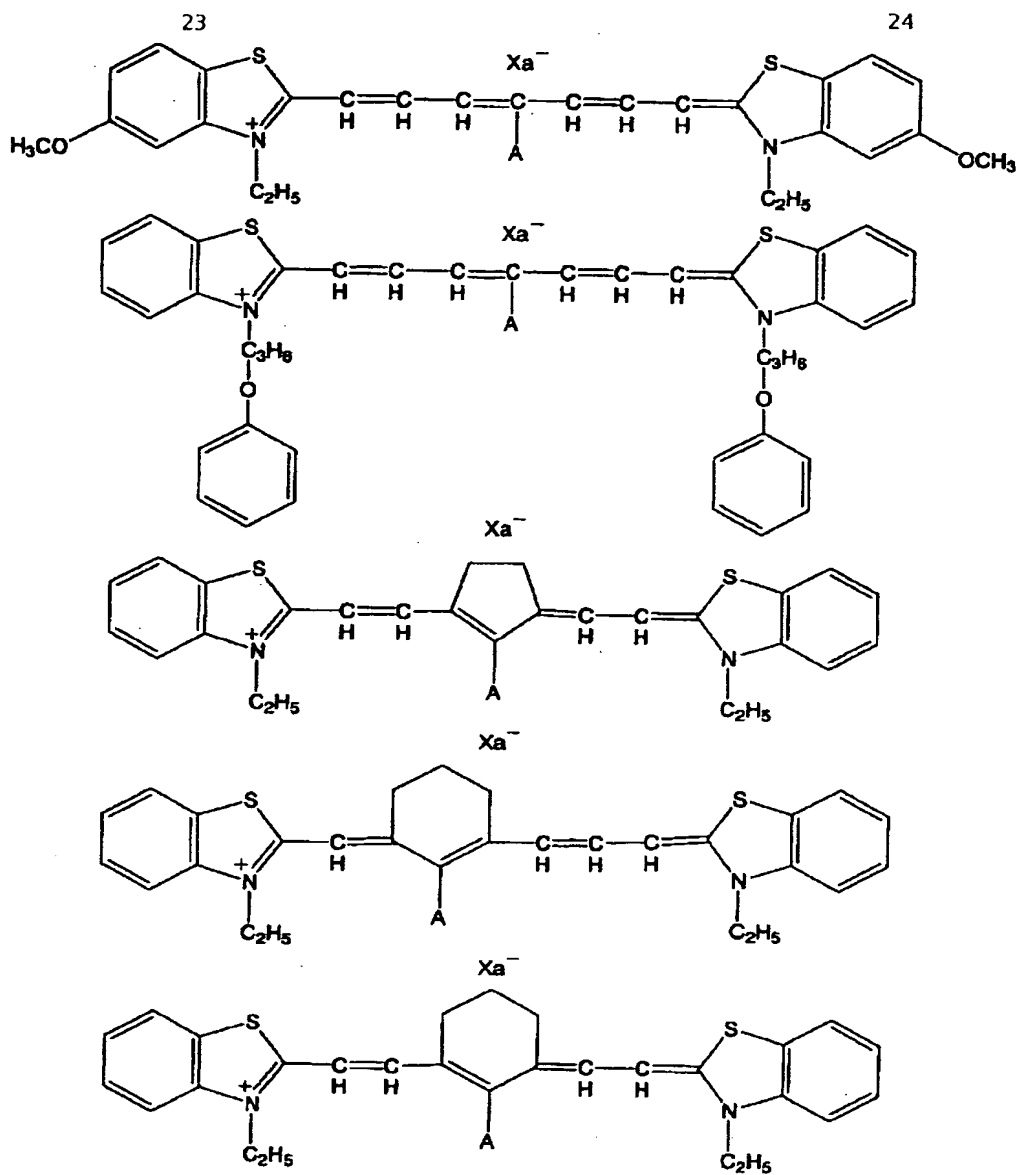
21

22



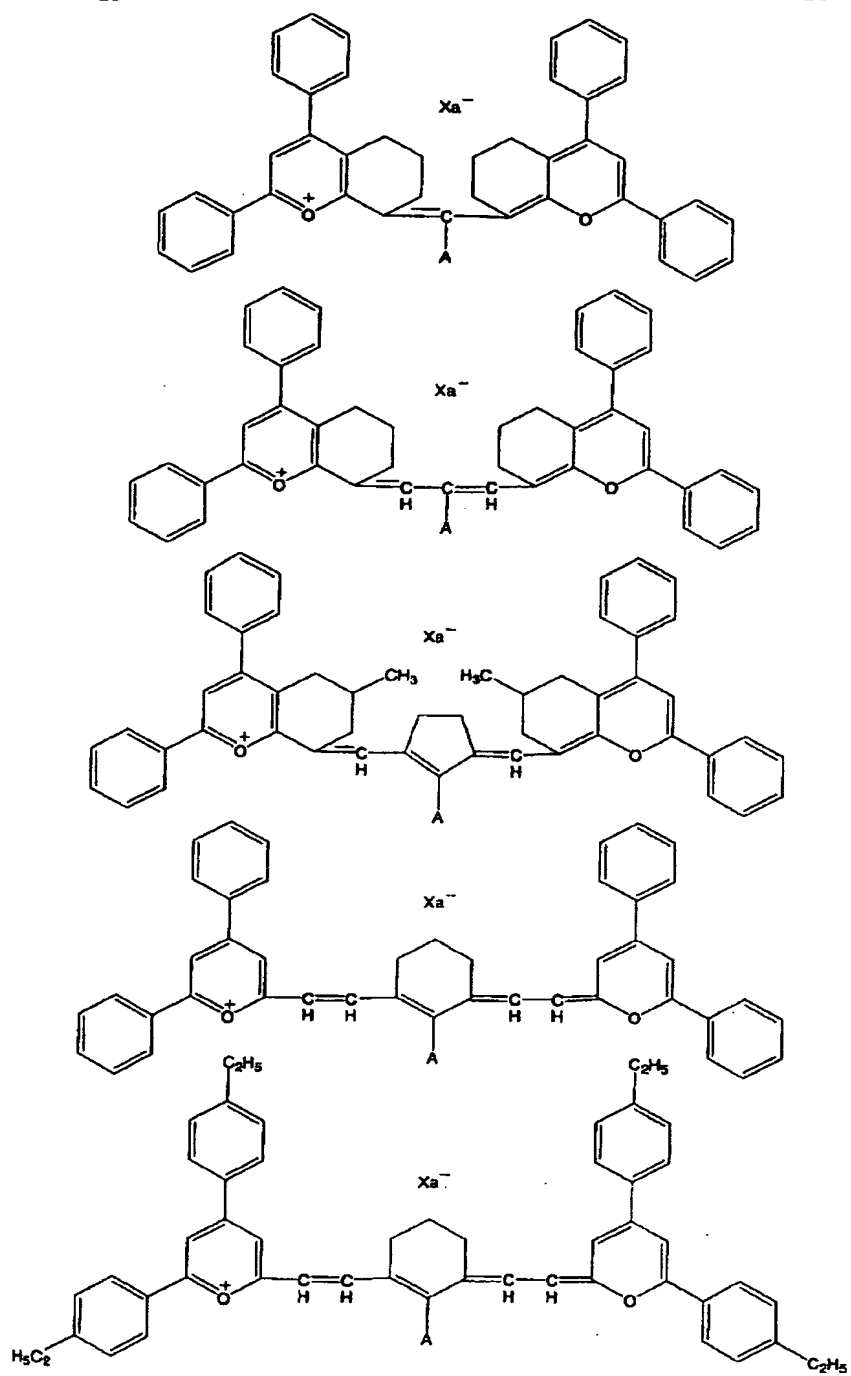
[0067]

[化10]



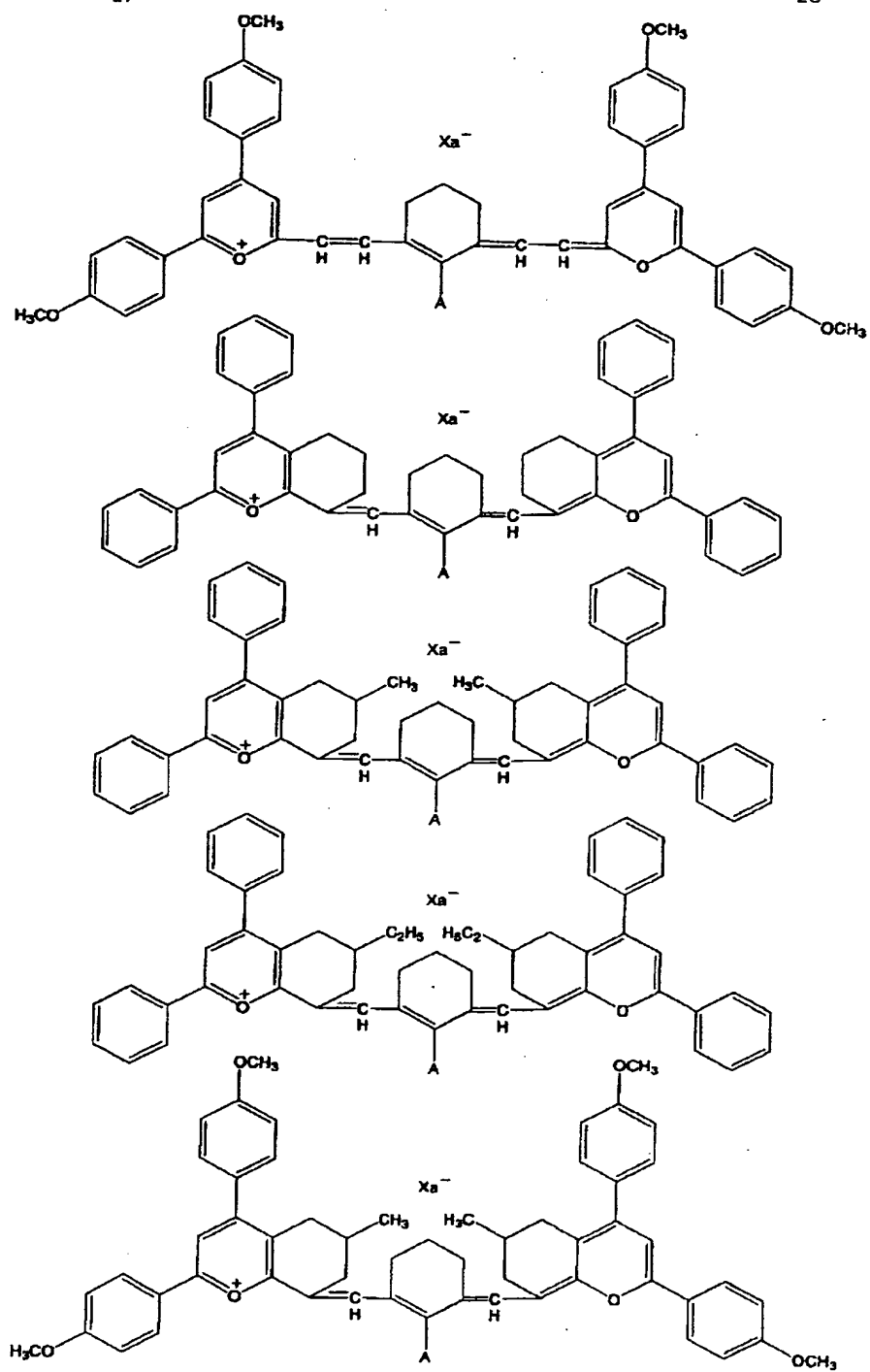
[0068]

[化11]



[0069]

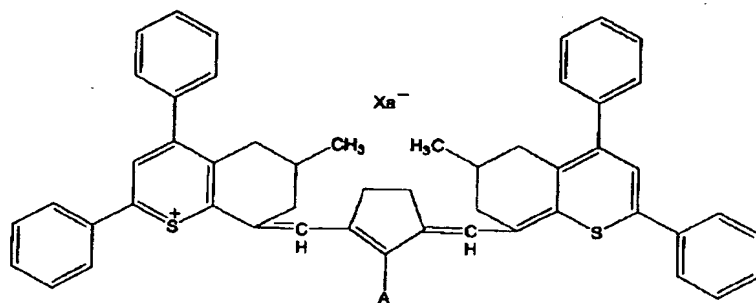
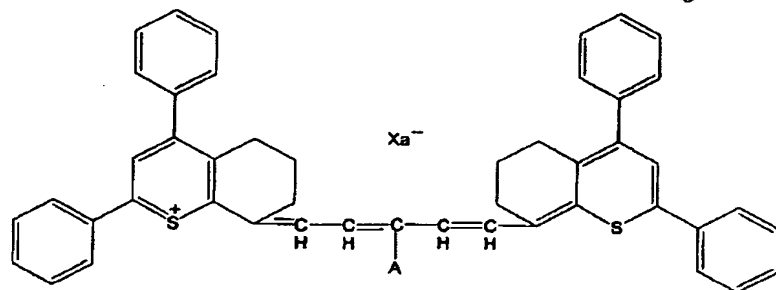
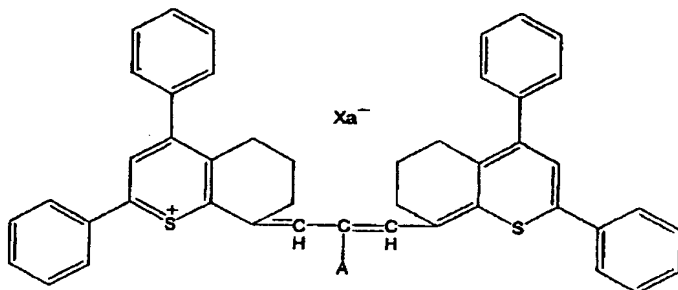
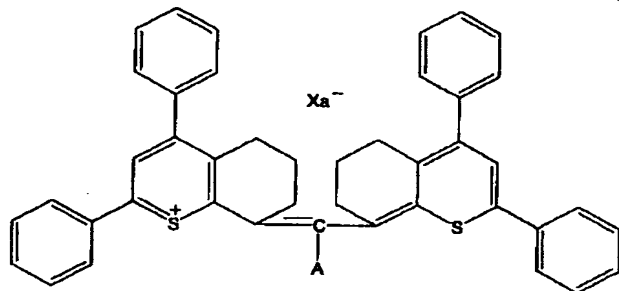
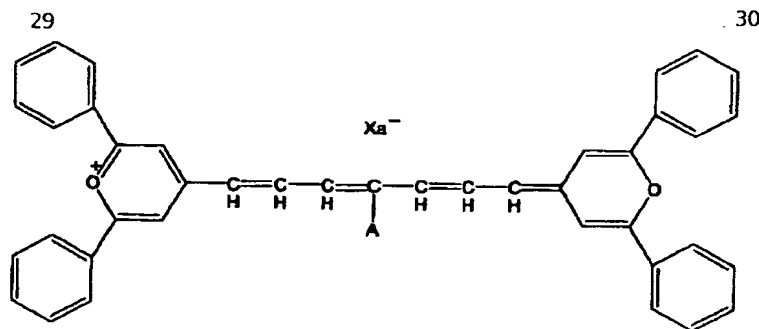
[化12]



【0070】

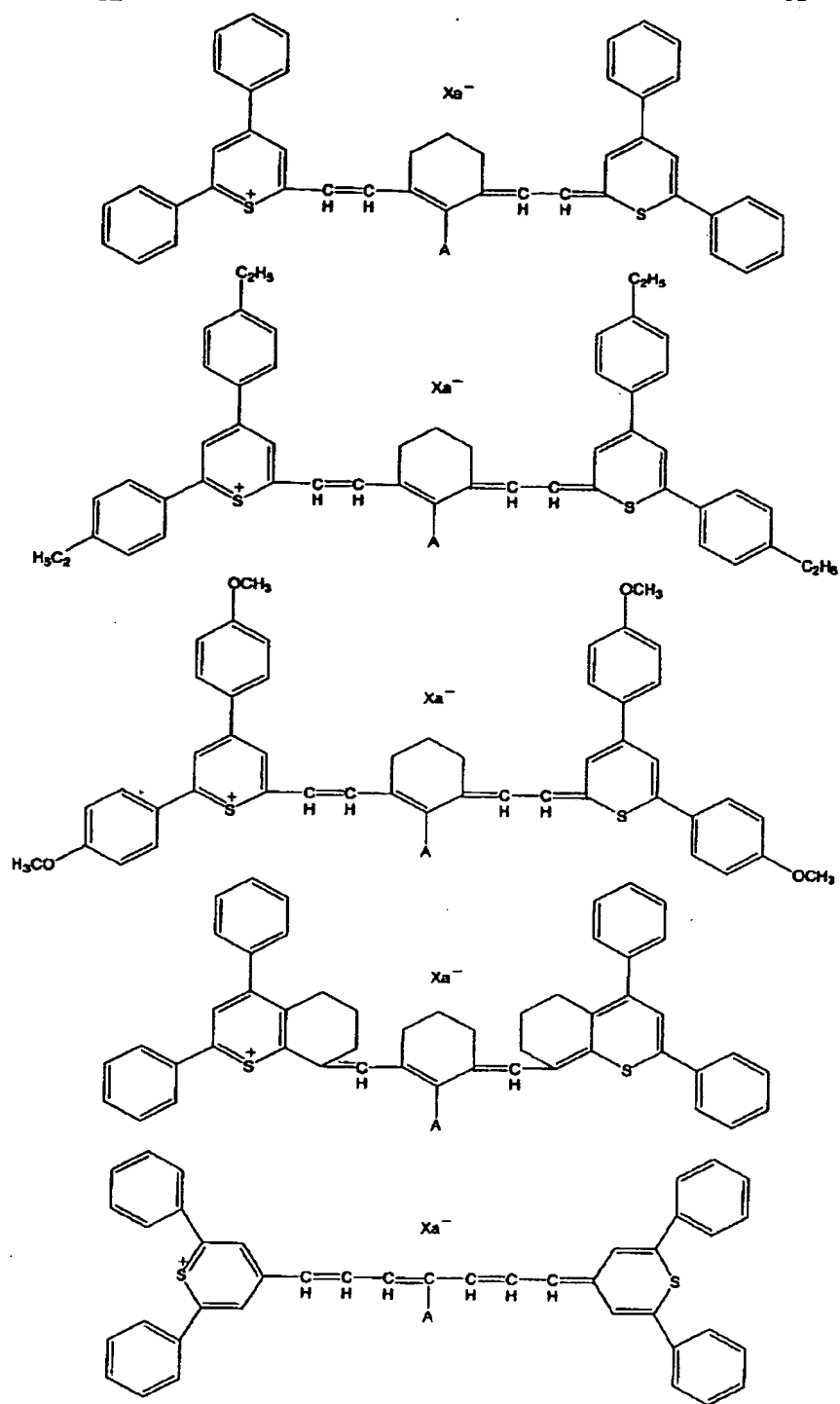
【化13】





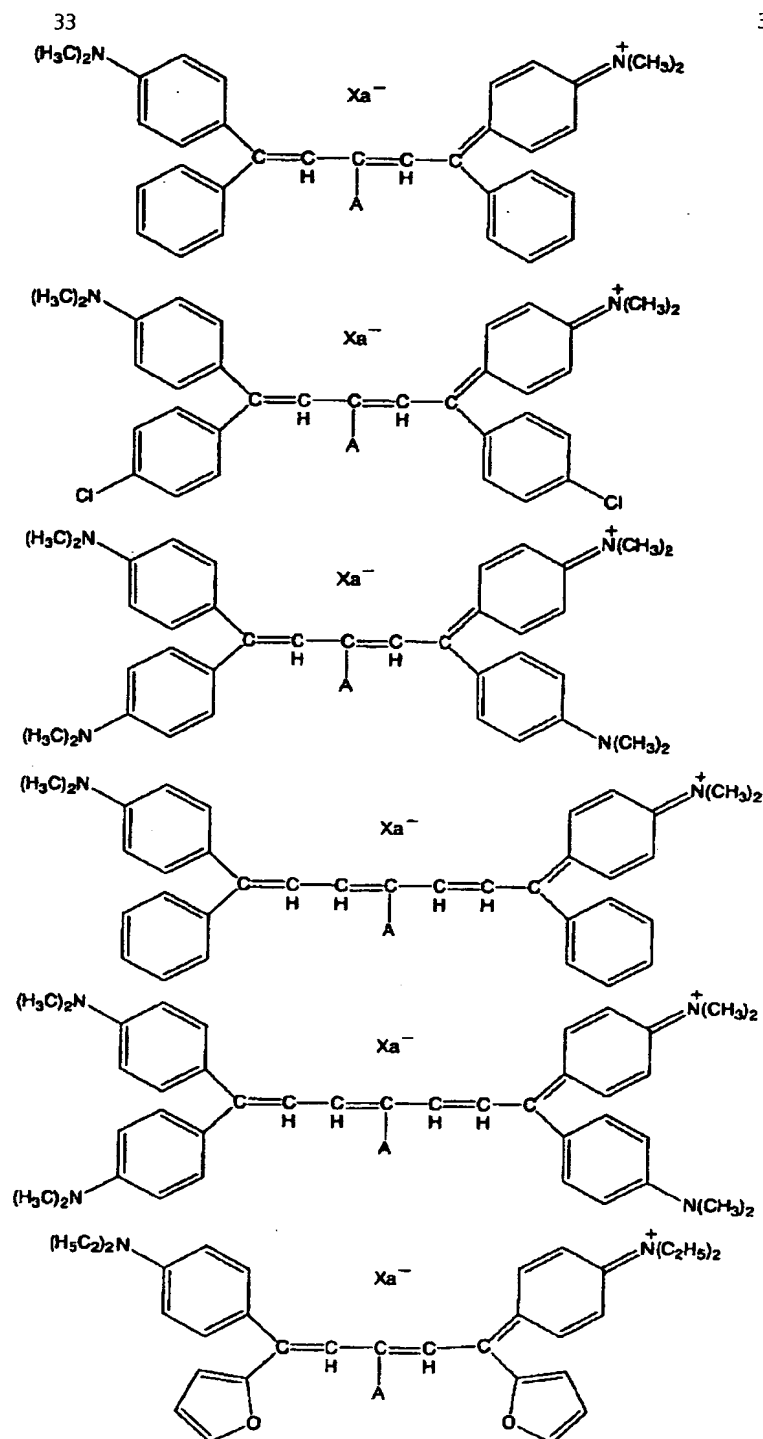
31

32



[0072]

〔化15〕



【0073】なお、前記具体例において、対アニオン $Xa^-$ は、具体的には、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、p-トルエンスルホン酸、または1-ナフタレンスルホン酸である。

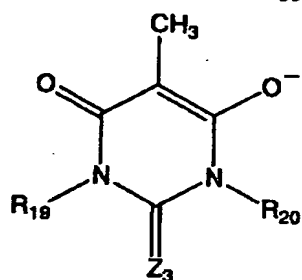
【0074】また、前記の一般式(IIa~c)、(IIi)、(IVa~c)、および(V)における $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、および $L_4$ のポリメチン鎖上に、下記一般式(VI)で表されるバルビツル酸アニオン基またはチオバルビツル酸アニオン基を置換基として有することにより、また

は、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、および $L_4$ のポリメチン鎖中に、下記一般式(VII)で表されるスクエア酸アニオン基またはチオスクエア酸アニオン基、あるいは、下記一般式(VIII)で表されるクロコン酸アニオン基またはチオクロコン酸アニオン基を形成することにより、分子内塩を形成しているものも好ましい。

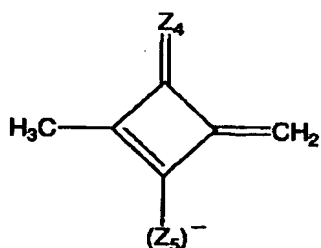
【0075】

【化16】

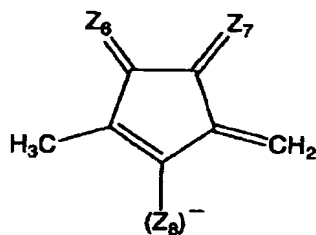
35



... (VI)



... (VII)



... (VIII)

36

\*【0076】〔上記の一般式 (VI)、(VII)、および (VIII) 中、 $Z_1$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、および  $Z_8$  は各々独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、 $R_{19}$  および  $R_{20}$  は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を示す。〕

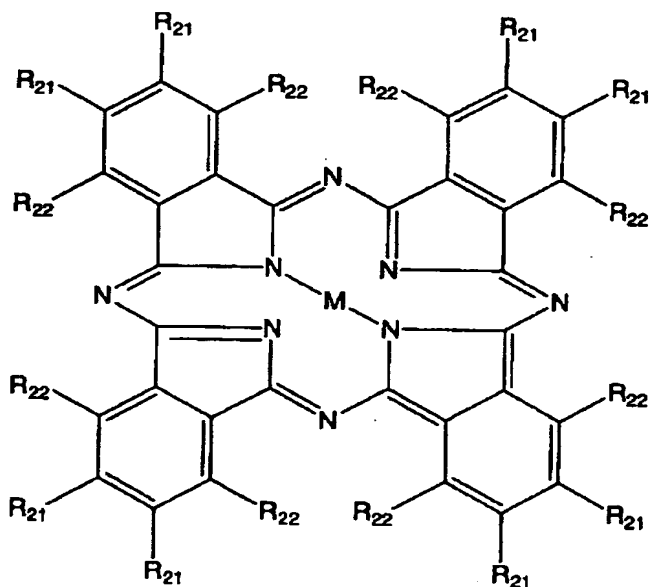
【0077】ここで、上記一般式 (VI) 中の  $R_{19}$  および  $R_{20}$  がアルキル基またはアルコキシ基である場合の炭素数は、通常は1~15、好ましくは1~5、アルケニル基である場合の炭素数は、通常は2~15、好ましくは2~5であるが、アルキル基であることが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基等が挙げられる。

【0078】また、本実施形態における増感剤としては、アザポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造を基本構造とする、所謂フタロシアニン系色素も挙げられる。フタロシアニン系色素としては、下記一般式 (IX) で表されるものが好ましい。

20 【0079】

【化17】

\*



... (IX)

【0080】〔上記一般式 (IX) 中、 $R_{21}$ 、および  $R_{22}$  は各々独立して、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子、または水素原子を示し、 $M$  は、 $Zn$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $SnCl_2$ 、 $Al$

$Cl$ 、または水素原子を示す。ベンゼン環における隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合環を形成していてもよい。〕

【0081】ここで、上記一般式 (IX) 中の  $R_{21}$ 、および  $R_{22}$  がアルコキシ基、チオアルコキシ基、またはアル

・キルアミノ基である場合、その炭素数は通常は1~10、好ましくは1~4である。アリールオキシ基、チオアリールオキシ基、またはアリールアミノ基としては、フェノキシ基、チオフェノキシ基、またはフェニルアミノ基等が挙げられ、また、Mとしては、Zn、またはSnCl<sub>2</sub>であるのが好ましい。

【0082】さらに、本実施形態における増感剤としては、例えば、米国特許第3479185号明細書に開示されるロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーン等のトリフェニルメタン系ロイコ色素類、エリスロシンやエオシンY等の光還元性染料類、米国特許第3549367号および同第3652275号各明細書に開示されるミヒラズケトンやアミノスチリルケトン等のアミノフェニルケトン類、米国特許第3844790号明細書に開示されるβ-ジケトン類、米国特許第4162162号明細書に開示されるインダノン類、特開平6-301208号、特開平8-129258号、特開平8-129259号、特開平8-146605号、および特開平8-211605号各公報に開示されるクマリン系色素類、特開昭52-112681号公報に開示されるケトクマリン系色素類、特開昭59-56403号公報に開示されるアミノスチレン誘導体類やアミノフェニルブタジエン誘導体類、米国特許第4594310号明細書に開示されるアミノフェニル複素環類、米国特許第4966830号明細書に開示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338号、特開平7-5685号、および特開平10-144242号各公報に開示されるピロメテン系色素類等の化合物が挙げられる。

【0083】本実施形態における増感剤の含有量は、前記(B)成分のモノマー100重量部に対して、通常は0.05~30重量部、好ましくは0.1~20重量部、更に好ましくは0.2~10重量部の範囲が適切で

ある。

【0084】(5) (E) 水素供与性化合物

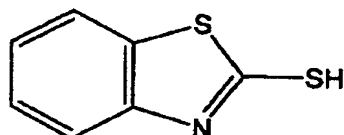
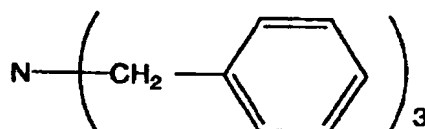
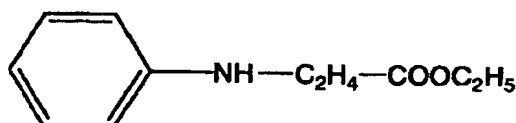
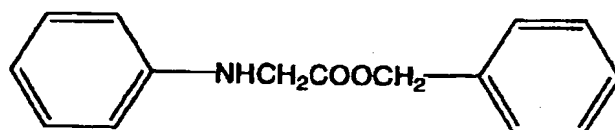
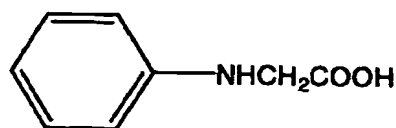
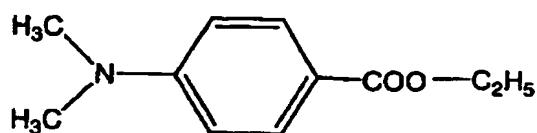
なお、本実施形態のフォトポリマー組成物は、前記成分(A)~(D)以外に、光重合開始能力の向上を目的として、水素供与性化合物を含有しているのが好ましい。

【0085】その水素供与性化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、β-メルカプトナフタレン、エチレングリコールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のメルカプト基含有化合物類、ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物類、N, N-ジアルキルアミノ安息香酸エステル、N-フェニルグリシン、またはそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体、フェニルアラニン、またはそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体等の芳香族環を有するアミノ酸またはその誘導体類等が挙げられる。

【0086】また、本実施形態における水素供与性化合物としては、アミノ安息香酸エステルが好ましい。本実施形態のフォトポリマー組成物では、光重合開始剤として前述したチタノセン系化合物に加えて、アミノ安息香酸エステルを水素供与性化合物として併用することにより、より効率的に多光子励起による光反応を生じるようになる。従って、上述した例示化合物の中でも、N, N-ジアルキルアミノ安息香酸エステルが好ましい。

【0087】本実施形態における水素供与性化合物として、具体的には、以下に挙げる化合物が好ましい。

【化18】



# 【0088】(6) その他の添加剤

本実施形態のフォトリソ組成物は、前記成分以外に、さらに必要に応じて、各種添加剤、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等の熱重合防止剤、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、トリエチレングリコールジカプリレート等の可塑剤、シランカップリング剤等の密着性向上剤、塗布性改良剤、現像性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の、通常用いられる各種の添加剤を含有してもよい。

# 【0089】(7) 使用形態

本実施形態のフォトリソ組成物の感光材料としての使用形態は、使用目的に応じて、例えば、無溶剤または適当な溶剤で希釈して支持体表面に塗布し、乾燥させた形態、或いは更にその上に酸素遮断のためのオーバーコート層を設けた形態、異相媒体中に小滴分散させて複数種の感光材として多層に塗布した形態、マイクロカプセル中に内包させて支持体上に塗布した形態等を探り得るが、本実施形態のフォトリソ組成物は、該組成物を適当な溶剤に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥させることにより、支持体表面に本実

施形態のフォトリソ組成物の層が形成された使用形態が好適である。

【0090】ここで、その溶剤としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶剤、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶剤、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メ

チルピロリドン等の高極性溶剤、或いはこれらの混合溶剤、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶剤の使用割合は、本実施形態のフォトポリマー組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0091】また、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、およびカーテン塗布等を用いることができる。

【0092】本実施形態のフォトポリマー組成物を用いた感光材料は、画像露光した後、現像液で感光層の未露光部を除去することにより、所望の画像を得ることができる。好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液があげられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。これらの有機アルカリ剤は、アルカリ溶液の濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

【0093】以上のアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号および同第3615480号各明細書に記載されているものを挙げることができる。更に、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、および同56-42860号各公報に記載されている現像液も優れている。

【0094】なお、本実施形態のフォトポリマー組成物の使用目的によっては、薄膜にするのではなく、液状のフォトポリマー組成物に直接レーザー光を照射することもできる。この場合には、上記塗布液状の組成物を容器や基板間に挟んだり、あるいは高粘度の組成物にして流動性を低くすることにより固定し、これにレーザー光を照射して光化学反応を誘起させる。例えば3次元形状を直接レーザー光で走査して硬化させたものを、未照射の固化していない部分を洗い流して取り出すことができる。

#### 【0095】(8) 利用方法の例

本実施形態のフォトポリマー組成物、および本組成物を用いて作成した膜等の感光材料は、その種類に応じて紫外から可視光にかけての波長領域に種々の光吸収帯を示すが、本組成物や感光材料に透明領域での多光子励起を生じさせるためには、ある程度大きな光パワーを有するレーザーを用いる必要がある。

【0096】このようなレーザーには、モードロックレーザーやQスイッチレーザーおよびその組み合わせ、さらにはこれらのパルスレーザーの光をさらに光増幅器で増幅したものが適している。そのようなものの例として、モードロックチタンサファイアレーザー、モードロックYAGレーザー、QスイッチYAGレーザー、Qスイッチルビーレーザー、モードロックQスイッチYAGレーザー等が挙げられる。さらに光強度を上げるためにレンズで集光するのが好ましいが、フェムト秒レーザーのような、時間的に高いパワーの光の場合には、強く集光する必要は無い。

【0097】上述のレーザーを用いた露光によって、本組成物や感光材料が多光子吸収を起こすと、励起状態が生成されることにより、蛍光が観測される。通常の蛍光の場合には、励起光よりも長波長側に発光が起こるのに対し、この多光子吸収による蛍光は、励起光よりも短波長側に蛍光が見られることが多いので、蛍光の観測は容易である。

【0098】従って、本組成物や感光材料にパルスレーザー光を照射して露光を行なう際には、本組成物や感光材料に対するレーザー光の照射位置で蛍光が観測される条件で、レーザー光の照射を行なうことが好ましい。これによって、レーザー光の照射による露光作業中に、透明領域での多光子励起が確実に生じていることを、簡単に確認しながら、露光作業を行なうことが可能になる。

【0099】具体的には、照射するレーザー光の強度を直接変化させたり、焦点位置を変化させて照射位置におけるレーザー光の集光度を変化させたりして、照射位置において蛍光が観測されるようなレーザー光の照射条件を決定し、その条件下で露光を行なう。蛍光は目視で確認できる場合もあるが、光電子増倍管等の光検出器を用いれば、より高感度かつ定量的に確認することができる。

【0100】本組成物や感光材料を用いて、透明領域での多光子励起により像を形成する場合には、露光の際に照射するレーザー光および露光対象となる本組成物や感光材料の少なくとも一方を走査することにより、所望の画像を形成することができる。集光しなくとも十分な強度の得られるレーザーの場合には、ある範囲で画像を露光したり、干渉縞を露光したりすることも可能である。多光子吸収による光化学反応の感度の非線形性を用いて、3次元の走査も可能である。この場合には、本組成物や感光材料において10μm以上の厚膜を形成しておき、面内(X, Y)方向に加え、膜厚(Z)方向の位置も制御して露光することにより、複雑な3次元加工を行なうことができる。このような3次元加工の応用例としては、3次元光導波路素子の作製、フォトニッククリスタルの作製、マイクロマシンの部品の作製、3次元情報記録、体積ホログラムの作製等が挙げられる。

【0101】以上のように、本実施形態によれば、光吸

収帯の最長吸収波長よりも長波長側（透明領域）に波長を有するレーザー光（特に、パルスレーザー光）を照射して露光することにより、多光子励起による光反応（光重合等）を効率よく確実に生じさせ、目的の部分のみに高い精度で光硬化を起こさせることが可能である。したがって、本組成物や感光材料を光造形、光成形、光記録等の分野に応用すれば、透明領域での多光子励起に基づく様々な効果を享受することができる。

【0102】例えば、本組成物や感光材料を光造形や光成形の分野に利用すれば、レーザーの焦点を当てて所望の画像を直接3次元で描画することができ、2次元状のパターニングを介さない3次元物体の直接造形が可能となる。また、光記録／記憶の分野に利用すれば、紫外光や可視光に起因するフォトンモード記録／記憶の課題が改良でき、安定性に優れたフォトンモードの光記録／記憶が可能になるとともに、高解像度での光記録／記憶が実現される。

\*

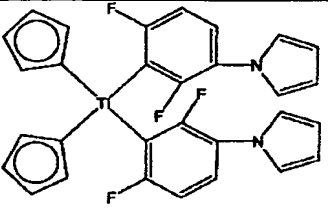
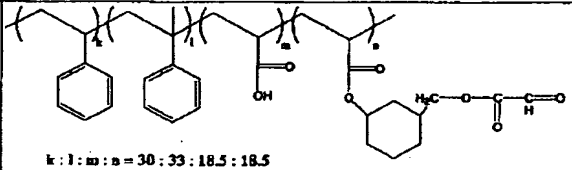
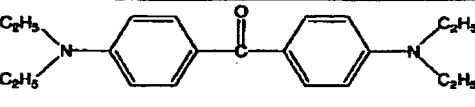
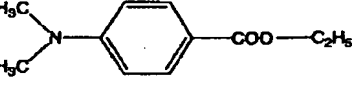
\*【0103】なお、本実施形態のフォトポリマー組成物やこれを用いた感光材料に対して露光を行なう際には、前記光吸収帯の最長吸収波長よりも100nm（ナノメートル）以上長波長側の波長を有するパルスレーザー光を用い、これを本組成物や感光材料に照射することが好ましい。こうしたパルスレーザー光を用いることにより、一光子励起や紫外・可視領域の光に基づく段階的な多光子励起を伴うことなく、透明領域での多光子励起のみを確実に生じさせることが可能になる。

10 【0104】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

## (1) 製造例

【表1】

成分		重量部数
光重合 開始剤		2
モノマー	トリメチロールプロパントリアクリレート	30
バインダー	 k:l:m = 30:33:18.5:18.5	70
増感剤		5
水素供与性 化合物		2
溶剤	メチルセロソルブ	700
	イソプロピルグリコールモノメチルエーテル アセテート	70

【0105】上記表1に示す組成に基づいて、本発明の多光子励起感光性フォトポリマー組成物の塗布液を作製し、この塗布液をスライドガラス上にワイヤバーを用いて塗布し、1.5μmの厚さのフォトポリマー膜を形成した。

## 【0106】(2) 実施例

スペクトラフィジクス社製モードロックチタンサファイ 50

アレーザーを用いて、800nm、80MHz、150フェムト秒のレーザー光を発生させ、このレーザー光を用いて露光実験を行なった。

【0107】前記のフォトポリマー膜を形成したスライドガラスを光学顕微鏡のステージ上に載置した後、レーザー光の強度を15mWに調整して光学顕微鏡に導入し、5×の対物レンズを用いて、前記スライドガラス上



のフォトポリマー膜に集光した。ステージを上下（レーザー光の入射角度に対して平行）に移動させたところ、レーザー光の焦点が前記フォトポリマー膜に接近したところで、目視により青白い蛍光が認められ、多光子吸収により前記フォトポリマー膜が光励起されていることが認識された。

【0108】前述の青白い蛍光が見られる状態でステージを固定し、レーザー光の焦点を前記フォトポリマー膜に合わせた上で、ステージを250 $\mu\text{m}$ /秒の速度で水平（レーザー光の入射角度に対して垂直）に動かし、5mmの長さの線を0.1mm間隔でほぼ平行に描画した。図1に、スライドガラス上のフォトポリマー組成物にレーザー光を用いて露光、描画した画像を示す。

【0109】その後、A珪酸カリウム3重量%とアニオン系界面活性剤（ベレックスNBL、花王（株）社製）5重量%の水溶液に浸漬して30秒間室温で現像後水洗すると、フォトポリマー膜のレーザー露光された部分が硬化してスライドガラス上に残っているのが、目視により確認された。

【0110】このスライドガラス上に残ったフォトポリマー膜の硬化パターンについて、Tencor社製アルファステップを用いて、スライドガラス表面に対して垂直方向に存在する段差を測定した。図1に示したスライドガラス上の線分A-B間における測定結果を、図2のグラフに示す。グラフ横軸がスライドガラス表面の水平方向における座標（単位 $\mu\text{m}$ ）、グラフ縦軸がスライドガラス表面に対する垂直方向の座標（単位 $\mu\text{m}$ ）を表わす。横軸座標が200 $\mu\text{m}$ 強、300 $\mu\text{m}$ 強、および400 $\mu\text{m}$ 強の付近に、スライドガラス表面に対し垂直方向に1.5 $\mu\text{m}$ 程度の段差が存在している。すなわち、レーザー露光により描画された画像上のフォトポリマー膜が、硬化してスライドガラス上に残っていることが確認された。

#### \*【0111】（3）比較例

照射レーザー光の焦点の位置をずらし、前述のような蛍光が見られない条件とした他は、上記の実施例と同一の条件によって、スライドガラス上のフォトポリマー膜に露光、描画を施し現像したところ、スライドガラス上には何も残らなかった。従って、多光子吸収の起こらない条件では全く光硬化は起こらない。

#### 【0112】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の多光子励起感光性フォトポリマー組成物によれば、光重合開始剤としてチタノセン系化合物を含有し多光子励起により感光される組成を有しているため、本組成物の紫外および可視光領域における最長吸収波長帯よりも長波長側（透明領域）に波長を有するパルスレーザー光を照射して露光することにより、透明領域での多光子励起を利用した光反応が実現される。

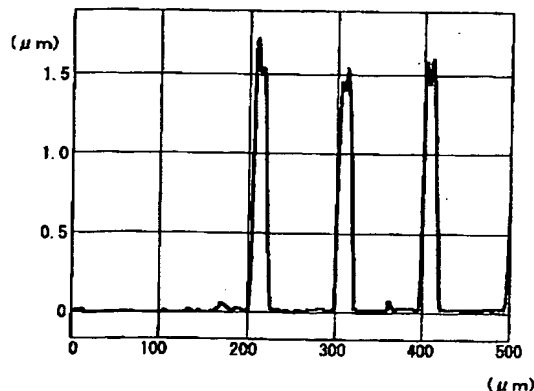
【0113】従って、本発明の組成物および露光方法を利用すれば、光造形、光成形、光記録等の分野において、透明領域での多光子励起に基づく様々な効果を享受することができる。例えば、本発明を光造形や光成形に利用すれば、2次元状のパターニングを介さない3次元物体の直接造形が可能となる。また、本発明を透明領域での多光子励起を光記録/記憶に利用すれば、フォトンモード記録/記憶の欠点が改良でき、安定性に優れたフォトンモードの光記録/記憶が可能になるとともに、高解像度での光記録/記憶が実現される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において、スライドガラス上のフォトポリマー組成物にレーザー光を用いて露光した画像について説明するための模式図である。

【図2】本発明の実施例において、露光によりスライドガラス上に光硬化したフォトポリマー組成物の存在を表わすグラフである。

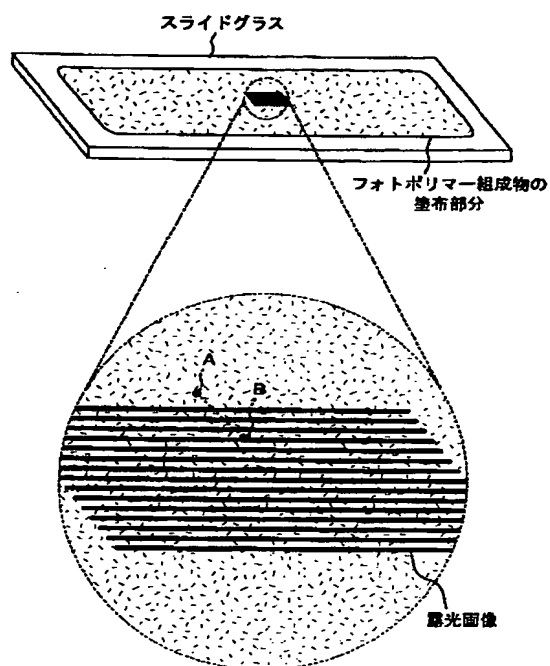
【図2】



(25)

特開2003-29404

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AB14 AB20 AC08 AD01  
 BC13 BC42 CA00 CA39 CC20  
 2H097 CA17 FA02 GB04 LA20  
 4J011 AC04 QA01 QA02 QA03 QA04  
 QA05 QA06 QA09 QA14 QA21  
 QA22 QA23 QA24 QA25 QA33  
 SA21 SA25 SA72 SA75 SA78  
 SA83 SA85 SA88 UA02 WA01  
 WA02